



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1932, 6(3): 33-49

ISSUE DATE:

1932

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45933>

RIGHT:

抄 録

H. S. Taylor 及び A. Sherman——被活性化吸着とバラ水素轉移.....	34
A. Magnus——瓦斯吸着の静電気説（双極子説）.....	34
A. Magnus 及び R. Klar——パイロホル状鐵と金粉に對する CO_2 , C_2H_4 及び H_2 の吸着に就いて.....	35
R. A. Beebe——Cu に H_2 と CO の吸着熱.....	36
E. Hückel——毛管凝結の發生熱に對する理論.....	38
A. Sherman 及び H. Eyring——活性化吸着の量子力學.....	40
J. A. V. Butler——過電壓の機構と金屬電極に於ける水素原子結合との關係.....	42
J. C. Ghosh, Mahabab 及び Chandra Nath——水溶液に於ける表面張力の時 間的變化.....	43
E. Rabinowitsch——ベンゼンと臭素の光化學反應.....	46
A. K. Datta——JH 及び BrH の吸収スペクトルの定量的研究.....	48

被活性化吸着とバラ水素轉移

H. S. Taylor 及び A. Sherman; Trans. Far. Soc., 28, 247, (1932)

一般に固体に依る氣體の吸着には二つの異なつた種類のものがある事が最近見出され、一つは吸着熱の小なる事、吸着速度が大なる事及びその他の性質から物理的吸着又は van der Waals の吸着と呼ばれ、他は吸着熱が大きく、前者よりも高温に於て現れ、吸着速度も遅く大なる温度係数を有する點から化學的吸着又は被活性化吸着と呼ばれてゐる。一般に觸媒が示す被活性吸着に對する能力と同一氣體に關する解媒反應に對する能力との一致から、被活性吸着が化學反應への本質的な第一階段であると考へられてゐる。

水素のオルト及びバラ相互の轉移は周知の如く一つの觸媒反應と考へられるべきものであるが、種々の點で上記の推論を確めるに好都合である。そこで著者等は Ni, ZnO, ZnO·Cr₂O₃, CdO, Cd, MnO·Cr₂O₃, CuO·Cr₂O₃, Al₂O₃ 及び木炭等に就て、その吸着及び水素轉化の能力を種々の温度に於て測定した結果、豫期通り被活性吸着と水素轉化能力とが常に平行して存在する事を確めたのである。従つて一般に吸着を研究せんとする場合に水素轉化の能力を調べるならば、その吸着の性質を決定する上に非常に役立つであらうと考へられる。(外 山)

瓦斯吸着の靜電氣説 (双極子説)

A. Magnus; A General Discussion of the Faraday Soc. 391, (1932)

吸着の双極子説を支持する一人 Magnus は吸着相に對する狀態方程式として $\left(\pi - \frac{a}{Q^2}\right)(Q - \beta) = RT$ を呈出して居る。ここに π は吸着相の二元氣體壓力、 Q は一モルが占める表面積、 $a\beta$ は Van Waals の式の a, b に相當する數である。一方 $\pi = p$ $Q = \frac{O}{A}$ が成立する。ここに O は全表面積、 A は收着されるモル數である。上式を變形とする

$$A = \frac{k_1 k_2 p - k_1 A^2}{1 + k_1 p - \frac{k_1}{k_2} A^2} \quad \text{になり, ここに}$$

$$k_1 = \frac{g \cdot b}{RT}, \quad k_2 = \frac{O}{\beta}, \quad k_3 = \frac{ORT}{a} \quad \text{である. 此の式は}$$

Langmuir の式に相似のものである。炭酸瓦斯, エチレン, アセチレン等の吸着は上式に依る方が Langmuir の式よりも良く當てはまる。かかる事は吸着の双極子説に對する最も有力な支持となるものである。上式を便利の爲め

$$p = A \left(\frac{p}{A} \right)_0 \left(\frac{1}{1 - \frac{g}{O} A} + \frac{a}{ORT} A \right) \quad \text{と書き改めると}$$

$\left(\frac{p}{A} \right)_0 = \frac{RT}{g \cdot O}$ は外壓とヘンリー域に於ける吸着量との間に一定關係を與へるものである。之等の結果に重要な役割を演ずるものは吸着熱の測定である。彼は吸着熱を實測値と計算値を比較せる所その良き一致を見且つ一定温度でヘンリーの法則が從ふ領域に於ては吸着熱は一定なる事を見たのである。又吸着量が増加すると分子斥力に對抗して仕事となされるから吸着熱は減少するのである。又温度を上昇せしめると吸着熱が減少する事は又吸着ポテンシャルの減少により考へ得られる事である。(川 北)

パイロホール狀鐵と金粉に對する CO_2 , C_2H_4 , 及び H_2 の吸着に就いて

A. Magnus 及び R. Klar; Z. Phys. Chem. (B) 161, 242, (1932)

此の研究は上述の Magnus の理論を實際證明せんとするものである。パイロホール狀鐵及金粉に對する吸着實驗の大要は吸着量 A と壓力 p との關係は壓力の小さい範圍では p と A との間に何ら比例關係は存在しないのであつて A と p との比 $\frac{A}{p}$ は壓力が下るに従つて増大する事を見たのである。かかる變則が存在すると云ふ事は金屬表面上に吸着ポテンシャルの高められた部分即ち活性部分があると云ふ事を示すものである。かかる推論を確定ならしむる事實は又吸着熱を

計算すると吸着量の小さい部分では吸着熱の著しい増加があると云ふ事である。パイロホール状鉄の場合は金の場合よりも強くかかる現象が現はれ 10°C で $A=6.3$ ミクロモルの時と 30°C で $A=4$ ミクロモルの時は 11700 cal にも達するのである。以上の事実から木炭に対する吸着と比較して見ると壓力の小なる部分に於ては明かに區別が出來、木炭に於ては p, A 關係は直線となりヘンリーの法則に従ふがパイロホール鐵等に対しては零點附近では非常に強い彎曲部が現はれて來るのである。この事は $\log A$ 及 $\log p$ をとつて見れば一層明瞭に解る。而して壓力 p が段々増大するにつれて二つの區別は非常に僅少になるのである。以上の事柄から鐵に対する吸着は木炭と異なり純表面吸着と活性部分に対する吸着との二つより成るのであつて炭素は純表面吸着をするのみであるからかかる相異を來したのであると説明して居る。(川 北)

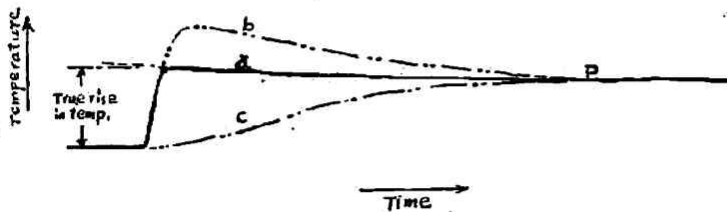
Cu に H_2 と CO の吸着熱

R. A. Beebe, Trans. Fard. Soc. 28, 761 (1932).

吸着熱の測熱計的測定に於て、吸着媒に対するベックマン寒暖計或は熱電對の相對的位置が重要な因子をなすことは次の考察によりて明かである。

(1) 吸着が全吸着媒を通じて均一に起る時は、溫度—時間の曲線は第一圖の

第 一 圖



曲線 a の様になることが考へられる。

(2) 然し吸着が不均一にして、熱電對等の存在する以外の點に於て吸着が起

る時、それはcの如くなるであらう。

(3) 丁度此の両者が一致する時には曲線bの如くなる。

(2), (3) は吸着媒に於ける熱平衡が遅ければ遅いほど顕著となるべきである。

著者は Cu に於ける CO の吸着が不均一であることを見た。即ち全長 7cm の吸着媒室の底より 1cm の所に熱電對を置いて吸着熱を計りしに、最初 0.2cc の CO を吸着した場合、温度—時間の關係は c の如くなつた。次に熱電對の位置を上部より 1cm の所に位置せしに、次の 0.2cc の CO の吸着は (b) の如き曲線を與へたのである。此の兩者の間に於て熱電對の位置を変更し、順次に CO の吸着量を増して温度—時間の關係を見たるに、全く b と c の中間に位置する曲線を與ふことを見た。

此の實驗事實によりて吸着は上部より順次に起るものであることが解る。即ち不均一である。

然るに 4cc の CO を吸着した時には曲線の形は a の如くなり、8cc に至るまで其の形は熱電對の位置如何に係らず不變であることを見た。即ち吸着は均一に起る。斯る條件に於ける CO の吸着熱は 15,600—13,500 cal/Mol であつた。

H₂ の吸着熱は最初の 0.2cc より a の如くなり、熱電對の位置如何に係らず 2.1cc の吸着に至るまで、其の形は不變であることを見た。即ち H₂ の場合には最初より均一的に吸着が起る。此の場合に吸着微分子熱は 13.3—11.5×10³ cal であつた。

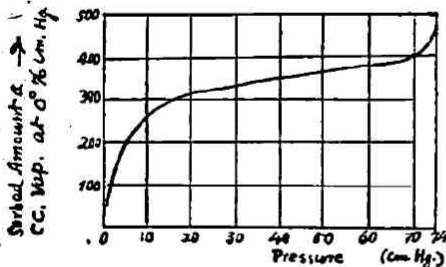
上述の如く Cu による氣體の初期吸着に於て、不均一なる場合と均一なる場合とがある。文献上の此の部分に於ける吸着熱の測定値が相互に一致しないのはカロリメーターの構造上の缺陷によるものであるが、又此の不均一的吸着によるもの大なりとした。因に著者はカロリメーターの構造による誤差をなくするため特殊の考案を以つてし、single junction熱電對を吸着媒と直接々觸に於て測定した。(李)

毛管凝結の發生熱に對する理論

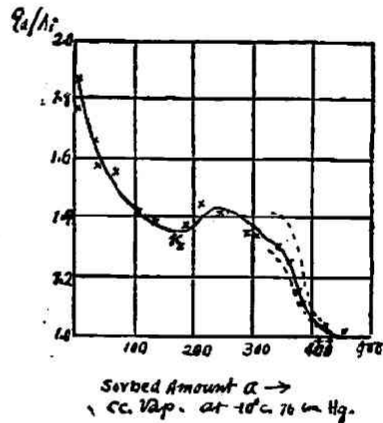
E. Hückel, Trans. Fard. Soc. 28, 332 (1932),

氣體吸着量と平衡壓との關係が第一圖 (C に SO_2 の吸着, -10°C) の如き形狀

第 一 圖



第 二 圖



を有することは周知の事である。此の場合に吸着量と q_a/Δ_i (q_a :微分吸着熱, Δ_i :内凝結熱) との關係を書けば第二圖の様になる。此の圖に於て k 點に於て極小を示

し, 500cc に於て $q_a/\Delta_i = 1$ となる。即ち吸着熱は通常の凝結熱と等しくなる。

第一圖の高壓に於ける恒温曲線の急峻なる上昇は毛管凝結によると云ふ。即ち吸着媒の表面にある小孔の内表面が氣體分子にて完全に吸着された場合には, 丁度それは氣相に對して凹面を形成するが故に, Thomson 効果によつて其の蒸氣壓が降下され, 此れに蒸氣が飽和蒸氣壓以下に於て凝結すると云ふ。此の理論によりて第二圖の結果 (高吸着に對する部分) も完全によく説明される事次の様である。

毛管凝結による微分發生熱の理論的計算。

此れが爲には次の考察が必要である。

(1) 毛管凝結によつて液體——蒸氣の境界面が漸次小になり, 従つて此れに

相當する表面エネルギーが熱として發生する。

(2) 毛管内の單位凝結液によつて生ずる熱は通常の凝結熱と相違する。何となれば彎曲面の液相に於ける平衡壓は平面に於ける飽和壓と相違するからである。

(3) 凝結に際して境界面の平均曲率度は漸次變化(減少)するが故に既收着液の平衡壓は此れに伴ひて變化(増加)す。故に壓縮エネルギーが發生することが解る。

以上三事實を考慮に入れて凝結熱を計算せんとする時、尙ほ一つの困難につき當る。即ち斯く收着したる液體と眞の凝結による液體との間には如何なる差異があるかと云ふことである。此れが考察は(3)に於て殊更に必要である。此れがために二つの極限の場合を考へる。即ち第一に於て此の兩者の間には何等差異なし。第二に於て收着液層のエネルギー總量は收着量 a になるまで平衡壓の如何に係らず一定不變なり。

第一の假定により

$$q_d = \Delta_1 + \frac{2}{\bar{r}} v_e \left(\delta - T \frac{d\delta}{dT} \right) - \frac{2T\delta}{\bar{r}} \left(\frac{\partial v_e}{\partial T} \right)_p + \frac{2T\delta}{\bar{r}} \left(\frac{\partial v_e}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln \bar{r}}{\partial a} \right)_T a \dots\dots\dots (1a)$$

第二の假定により

$$q_d = \Delta_1 + \frac{2}{\bar{r}} v_e \left(\delta - T \frac{d\delta}{dT} \right) - \frac{2T\delta}{\bar{r}} \left(\frac{\partial v_e}{\partial T} \right)_p + \frac{2T\delta}{\bar{r}} \left(\frac{\partial v_e}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln \bar{r}}{\partial a} \right)_T \times (a - a_0) \dots\dots\dots (1b)$$

を得る。 Δ_1 以下の三項は夫々以上(1)(2)(3)の考察による逐加項である。此處に v_e は液體の分子容、 δ は表面張力、 a は吸着量、 T は絶對溫度、 \bar{r} は平均曲率半徑である。

(1a) 及 (1b) によりて q_d を計算するには \bar{r} 及 $\left(\frac{\partial \ln \bar{r}}{\partial a} \right)_T$ を知る必要がある。然るに \bar{r} は

$$\bar{r} \cong 2s v_e / RT \ln \frac{p}{p_s} \dots\dots\dots (2)$$

で與へられる。 p は平衡壓、 p_s は飽和壓。

(40)

抄

録

實驗値より \bar{r} を求むれば第一表の様になる。此れより $\left(-\frac{\partial \ln \bar{r}}{\partial a}\right)_T$ を求め (1a)

第 一 表

p (mm. Hg),	u (c.c. Vapour of e^o at 760 mm. Hg per gr. Charcoal.)	\bar{r} . 10^3 (cm.)
760 (sat. press)	~500	∞
750 "	450	862
700 "	405	145
600 "	330	51.5
500 "	365	29.0
400 "	350	18.9
300 "	310	9.1

(1b) に代入して q_a を求む。此の時使用する數値は次の様である。

$$\delta_{-10^\circ} = 30.3; \frac{d\delta}{dT} = -0.2; v_r = 43.8 \text{ cc/Mol}; \left(\frac{\partial v_r}{\partial T}\right)_p = 0.0745 \text{ cc/Mol. degree};$$

$$\Delta_i = 5960 \text{ cal/Mol.}$$

但し (1b) 式に於ける a_0 として第二圖の k 點即ち極小點に相當する收着量 (略 200cc) を取る。此れはもつとも自然であると考へられる。第二圖の點線は斯る計算によりて得たるものである。實測値が此の兩極限の間にあることはもつとも可能なことであつて、此れは此の計算の正しきことを示すものである。但し \bar{r} は 5-6 分子半徑であるべきを要する。(李)

活性化吸着の量子力学

A. Sherman and H. Eyring; J. Am. Chem. Soc., 54, 2661, (1932)

オルトニバラ 水素轉移は木炭の存在に於て行はれ活性化吸着を含む反應である事が知られてゐる。

此反應は室溫に於て二分子反應である。著者は一般に二分子表面反應に於て、反應速度と溫度との圖に於て極大點を示すべき事を指摘した。

次に吸着過程に就て量子力學的に活性化エネルギーを計算したのであるが先づ木炭に對する水素の活性化吸着を圖の如きものと考へた。

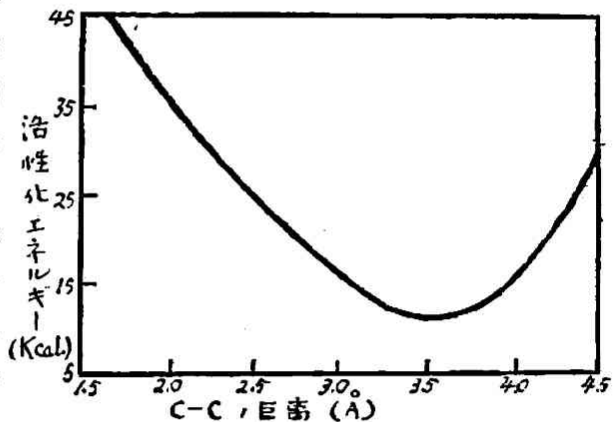


エチレン及びアセチレンの水素添加の場合も是と同様の關係にあり、C-C の距離は知られてゐるし、C-C の broken bond の力は二重結合又は三重結合の力の差より求められる。

之等四個の原子間の結合エネルギーは coulombic potential と interchange potential との和として表はされる。此關係よりエチレン及びアセチレンの水素添加の活性化熱が計算され又水素の活性化吸着の活性化熱が計算される。後者の場合

合には圖の如く C-C の距離によつて活性化熱が變化し炭素原子間の距離が 3.6 Å の時最小の活性化熱を示す。

次に斯る C-C 距離の場合水素の吸着に對するポテンシャルエネルギー表面圖を書いた結果次の如き興味ある



考察をなした。即ち水素分子は炭素原子に近づいて吸着される迄は原子間の距離は増加しないと云ふ事である。

次にパラールト水素轉移に就ては以上の外更に二個の水素原子を考へ是等

六個の原子の位置のエネルギーを計算した。

其結果上圖の如く二個の炭素原子に對して一個の水素分子が吸着されてゐる上に更に一個の水素分子が吸着され得る事を論じ、バラ→オルト水素轉移は斯かる機構の下に於て可能であり従つて次の如き考への不可能なる事を證した。

a). 一個の水素分子が表面の炭素原子によつて解離を受け次に再分合する結果（隣りに水素分子が存在せずして）

b). 二個の水素分子が均一反應をなす際の活性化エネルギーが表面の炭素原子の存在によつて低められる結果。

c). 氣相から來た水素分子が吸着せる水素分子と衝突する結果。

著者は更に 6 個の電子の spin の衰類 (degeneracy) の問題を解き活性化熱の計算に用いたポテンシャルエネルギーの式を吟味した。(窪 川)

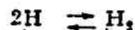
過電壓の機構と金屬電極に於ける水素原子結合との關係

J. A. V. Butler; Trans. Faraday Soc., 28, 379, (1932)

最近の研究によると水素の過電壓の現象は



及び



なる二つの反應の内特に後者の速度によつて支配されるものと考へられてゐる。

之等の反應は電極表面に於て行はれるが故に吸着現象とは密接なる關係を有するが現今の所未だ此機構に關して充分明かにされてゐない。

此著者は前者の反應に就て Gurney の理論の要求する所を實證した。即ち電極より水素イオンへの電子の移動速度は量子力學によつて次式の如く表はされる。

$$i = k[\text{H}]^+ \text{Te}^{E_0 - E_1 + \gamma V} / RT$$

i は電位差 V に對する電流密度, k , E_0 , E_1 , γ は夫々恒數である。之とは全く逆

に水素原子より電子の移動する場合は

$$i' = k'[H]T e^{E_1 - FV} / RT$$

$i=0$ の時の平衡電位を V_0 。とすると V が V_0 より餘り大ならざる時には $i-i'$ より下式を得る。

$$i = K[H+] e^{FV_0 / RT} \cdot F(V - V_0) / RT$$

之は過電壓と電流との關係を與へる。此關係は水素の場合のみならず種々の金屬の析出の場合にも成立する事が實證された。

次に過電壓は時間と共に減少するものであるが此關係は次式によつて表はされる。

$$-B \frac{dV}{dt} = k T e^{E_0 - E_1 + FV} / RT$$

B は水素の過電壓を 1 volt 増加するに要する電氣量である。此式を積分すれば V と t との關係が求められる。著者の實驗によれば此理論の要求するよりも遙かに過電壓の減少速度の小なる事が硫酸溶液中の水銀電極に就て見られた。此原因として水銀中の微量のアルカリ金屬によるのではなく $H \rightarrow H^+$ 従つて結局 $2H \rightarrow H_2$ の速度に支配される結果であると指摘してゐる。(窪 川)

水溶液に於ける表面張力の時間的變化

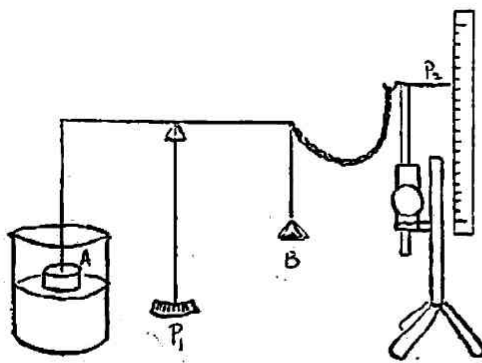
J.C. Ghosh-Madhab-Chandra Nath : J. phys. Chem., 36, 1916-27(1932)

或種の膠質溶液の表面張力が時間の経過と共に減少して行く事は既に多くの人々に依て確認されて來た所であつて、これは溶質分子が徐々に溶液表面に吸着され、或一定成分の表面薄膜を構せんとす成る傾向の現れであると解釋されて居る。從來この研究に用ひられた方法は白金環法或は之に類似のもので測定毎に表面層を破壊する恐れがあるので著者等は圖(略圖)の如き装置を考案した。即ちニツケル製、圓筒形の皿 A を天秤の一端に吊り、この底面に丁度接觸する様に液

(44.)

抄

録



面を調節し、次に大皿皿と吊合ふ程度の錘を B に載せ、後は右端の金鎖を支へる指針 P_2 を徐々に下して天秤の指針 P_1 が動き始めんとする時の荷重を求めたのである。この荷重は皿の重さと、皿の下縁に沿ふて働く表面張力の作用との和に對應するものである。この場合溶液を

次の三種に分類して考へる事が出来る。

- A) 溶質が單分子の程度まで分散して各分子の彌散速度が極めて敏速で上の方法で測定する以前に表面平衡が成立してゐる場合
- B) 溶質の大部分が多分子團を構成してその彌散速度が比較的遅い場合
- C) 膠質溶液の場合

而してこの研究に於て取扱はれたのは (B) の場合である。この時の表面平衡に達するまでの経過を分子運動論的に次の如く考へた。

先づ溶液中に於て多分子團 M_n と單分子 M との間には

$$nM \rightleftharpoons M_n$$

の如き平衡が考へられる。而して表面吸着は彌散速度の比較的速い M に依て行はれるものとすれば、吸着速度はその濃度即ち $C^{\frac{1}{n}}$ に比例する。但し C は化學量論的濃度である。又各分子が表面に於て占める面積を B とし、溶質の表面濃度を α とすれば單位表面に於ける未吸着部分は $(1 - B\alpha)$ で與へられる故に吸着速度は次の如く與へられる。

$$K_1 C^{\frac{1}{n}} \alpha (1 - B\alpha) \dots \dots \dots (1)$$

茲に K_1 は比例恒數、 α は accommodation coefficient である。而して又 α は

—(抄 録)—

抄

録

(45)

$$\alpha = K_2(1 - Bx)$$

と考へられる故に (1) は次の如く表される

$$KC^{1/n}(1 - Bx)^2$$

次に表面から溶質分子の離れる速度は次の如く與へられる。

$$x/T_1$$

但し T_1 は吸着分子の平均生命である。吸着分子間の相互の引力を無視すれば T_1 は恒数と見做されるが、吸着密度の影響を受けるものと考へて、之を次の如く表はす、

$$\frac{JT + T_0}{T_1} = \frac{1}{1 - Bx}$$

T_0 は表面濃度が極めて小なる時の平均生命 JT は、吸着濃度 x の時の T の増加を示す。従て吸着分子の脱離速度は

$$K'x(1 - Bx)$$

故に表面濃度の増加速度は次の如く與へられる。

$$\frac{dx}{dt} = KC^{1/n}(1 - Bx)^2 - K'x(1 - Bx)$$

或は

$$\frac{d\frac{x}{1-Bx}}{dt} = KC^{1/n} - K'\frac{x}{1-Bx} \dots\dots\dots (2)$$

平衡状態に於ては、

$$KC^{1/n} = K'\frac{X_{\infty}}{1 - Bx_{\infty}}$$

然るに表面一分子層に対しては理想氣體方則が適用され、一般に次の如き關係があるとされて居る。

$$F(A - B) = iRT$$

但し、 F = 表面壓力 = $\delta_{\text{表面}} - \delta_{\text{溶質}}$

$$A = \frac{1}{x} \quad : \quad B = \text{一分子の占める面積}$$

即ち

$$F = \frac{iRT}{\frac{1}{x} - B} = iRT \frac{x}{1 - Bx} \dots\dots\dots (3)$$

— (抄 録) —

(46)

抄

録

(3) と (2) から

$$\frac{1}{iRT} \frac{dF_1}{dt} = KC^{1/n} = K'F = K' \frac{x_{t\infty}}{1 - B_{x_{t\infty}}} \\ = K'F_{t\infty} - K'F$$

$$\therefore \frac{dF}{dt} = iRTK'(F_{t\infty} - F)$$

$$\text{或は} \quad 2.3 \log_{10} \frac{F_{t\infty} - F_{t_1}}{F_{t\infty} - F_{t_2}} = K_1(t_2 - t_1) = 2.3 \log_{10} \frac{\delta_{t_1} - \delta_{t\infty}}{\delta_{t_2} - \delta_{t\infty}}$$

$$\text{但し} \quad K_1 = iRT = \frac{iRT \cdot K \cdot C^{1/n}}{F_{t\infty}}$$

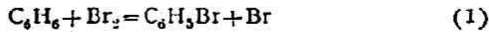
即ち t_1, t_2, \dots, t_n 等の各時刻に於ける表面張力 δ から K_1 の値を求める事が出来るのであつて、實驗の結果 K_1 の値は各物質に就て相當の一致を示した。溶質としては Eosine yellowish; Chinolin yellow; Anilin orange; Fuchsin 其他各種の色素が用ひられた。(後 藤)

ベンゼンと臭素の光化學反應

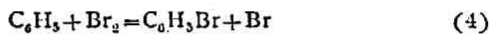
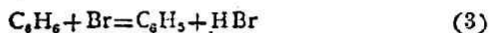
E. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. (B) 19, 190, 1932

著者は強い光を出す單色發光器を考案し之を用ひて C_6H_6 と Br_2 との光化學反應を研究した。液狀の C_6H_6 に Br_2 を溶かし必要な場合には之を更に CCl_4 で稀釋して光を當てた。室溫に於ては量子生成率は 0.4—0.9 であるが溫度の上昇と共に増加し $60^\circ C$ では約 1.7 である。又生成率の溫度係数は 1.6 であつて光化學反應には普通に無い程大である。3000Å と 5500Å の間に於ては量子生成率は殆ど波長に無關係であるが 6300Å に近づくと生成率はづのと小になつて来る。(瓦斯狀の Br_2 のスペクトルに於て 6300Å は解離極限であり收斂極限は 5100Å の處にある)。光の強さを變へても量子生成率は殆ど變らずたゞ僅かに光の強さの増加と共に減少する様である。量子生成率は又 Br_2 の濃度と共に大になるが生成物質 (HBr ?) は反應を妨害する。次に C_6H_6 と Br_2 の熱反應を顧るに室溫に於ては徐々に置換反應が起り高温に於ては之に反し主として加生物 C_6

H_6Br_2 を生じる。併し之等の温度では Br 原子は僅少であるから次の二通りの反應が考へられる。



(2) の生成物に更に Br_2 が加はるか或は三次か四次の衝突により同時に二か三分子の Br_2 が加はる。(1) は發熱(2) は吸熱反應である。さて一般に光化學に於ける光の作用は A) 光の吸収が暗中に於ても行はれてゐる反應の活性化熱を供給する場合(光が不連続に屬する場合)と B) 全然新しい反應を惹起する場合(光が連続に屬し分子が原子に解離する場合)である。併しその他 C) 光を吸収した分子が丁度他の分子と衝突の状態にあつて原子に解離する代に直に第二種の衝突により相手にそのエネルギーを與へる場合も稀ではあるが考へられる。 Br_2 は C_6H_6 に吸着結合するからその吸収スペクトルは瓦斯狀の Br_2 や CCl_4 に溶けた Br_2 のそれとは大いに異つてゐる。その吸着結合のエネルギーは大であつて $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{CCl}_4$ が 1:50 の如き稀薄溶液に於ても Br_2 の大部分は C_6H_6 分子に吸着してゐる。もし光を吸収した Br_2 分子が C_6H_6 分子と接觸して居ればそのエネルギーは活性化熱として用ひられ反應(2) が主として起ると豫期されるが之は實驗と一致する。高温に於ける熱反應に於ては事實上加成物のみを生じるが光化學反應の時はその他に置換反應をも伴ひ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 及び HBr を生じる。その反應は次の如く考へられる。



.....(連鎖)

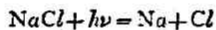
反應(3)は約 7 kcal 吸熱である。しかるに之は置換反應であるから之が略活性化熱に相當する。即ち(3)は熱的活性化を要する光化學變化であつてこの反應がある爲にこの光化學反應は過度係数が高いのであると考へてよいであらふ。又

Meidinger の實驗によれば CCl_4 で稀釋すると過度係数が小になり又 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ の生成が比較的少くなる。之は (3) なる反應は $\text{Br} + \text{Br} = \text{Br}_2$ なる再結合により妨げられるから (1) よりも稀釋に感じやすいからである。稀釋度が強い時は CCl_4 の所で再結合がよく起り反應 (1) が主反應となる。そしてこの (1) は (3) よりもづつと温度に影響されない反應である。(高 木)

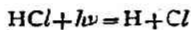
JH 及び BrII の吸収スペクトルの定量的研究

A. K. Datta: Z. Phys, 77, 404, (1932)

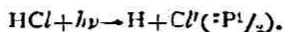
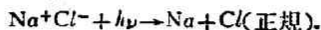
ハロゲン化水素の吸収スペクトルは是迄研究された所に依ると、紫外に於ける一の連続したスペクトルであつて、帯狀構造を示してゐない。J. Franck は之をハロゲン化アルカリの場合と同様にして説明しようと試みた。即ちハロゲン化アルカリは光によつて分解する時に連続吸収スペクトルを現はし、その最も長波長の端のエネルギーは下式の $h\nu$ に相當してゐると云ふ。



ハロゲン化水素の場合も之と同様に解釋すれば、長波長端のエネルギーは下式の $h\nu$ に相當することになる。



然し乍ら斯くして求めた $Nh\nu$ (N : アウオガドロ數) と化學的 data より求めた HCl の解離エネルギー Q とを比較してみると少しも一致しない。そこで Franck は更に HCl は一般に考へられる様にイオン化合物では無くて、中性原子化合物であらうと考へた。若しもイオン化合物であれば、之に光が當つて分解して出來た原子は共に正規原子であり、原子化合物であれば必ず一方が刺戟されてゐる。即ち



斯う云ふ考へから鹽素原子を刺戟するエネルギー ($^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$) を Q に加へて見ると、ほぼ $Nh\nu$ と一致する。然し HCl が果して原子化合物であるか否かと云ふ事は疑問であつて、 HCl がかなり大きい電氣能率を有し、單なる原子化合物 H_2 , N_2 等とは趣きを異にしてゐる事や、成分 H 及び Cl は強磁性體であるにも拘らず、 HCl は反磁性體である事より、寧ろイオン化合物と考へた方が可い。

茲に注目すべきは Tingey 及び Gehrke はハロゲン化水素の連続吸収スペクトルの長波長端は一定したものではなくて、吸収管の長さを長くするか、氣體の壓力を大きくすると、いくらかでも長波長の方に移動すると云ふ事を示した事である。即ち今迄得て來た長波長端と云ふものはすべて任意的な値である事が分つた。著者は次の實驗に依つて、眞の長波長の端はどこにあるかを決定しようとした。

即ち吸収層の長さを一定 (1m) にして、その中に於ける HI 及び HBr の壓力を夫々 76, 38, 19, 9.5, 4.75, 2.38 cm Hg と變化せしめて、吸収スペクトルを觀察し、各波長に對する吸光係數 (Extinktionskoeffizient) α を測定してみると、一定の波長に對しては、 α は大體各壓力に於て一定になる。即ち Beer の法則があてはまる。依つてこの α を y -軸にとり、波長を x -軸にとつて圖を畫けば或る滑かな曲線を得る。之を更に延長して x -軸と交はる點は $\alpha = 0$ に對する波長である。即ちこの波長の所から連続吸収スペクトルが開始し、その振動數 ν から計算した $Nh\nu$ は Q と一致する筈である。即ち次表に示す通りである。

ハロゲン化水素	λ 長波長端	$Nh\nu$ 長波長端に相當するエネルギー	Q 化學的 data より得た解離エネルギー
HBr	5260 Å	87.7 Kcal	87.8 Kcal
HI	4040 Å	70.8 Kcal	71.1 Kcal

HCl に就ても同様の結果が得られるであらう。

以上の結果からハロゲン化水素も亦ハロゲンアルカリと同様にイオン化合物であると結論してゐる。(北 川)